



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 38 544 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 09 K 11/54
C 09 K 11/56
C 09 K 11/88
H 01 S 3/16

⑲ Aktenzeichen: 197 38 544.3
⑳ Anmeldetag: 3. 9. 97
㉓ Offenlegungstag: 4. 3. 99

DE 197 38 544 A 1

⑦ Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦ Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

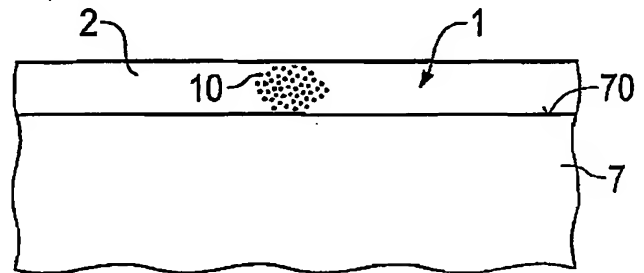
⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP 06 22 439 A1
Patent Abstracts of Japan, betreffend die
JP 06-299149 A;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Fluoreszierendes Material und Verfahren zu seiner Herstellung

⑤⑦ Fluoreszierendes Material, gekennzeichnet durch eine ausschließlich aus nanoskaligen Teilchen (10) aus Halbleitermaterial bestehende Ansammlung (1), die Ionen aus der Gruppe der Lanthaniden enthält. Anwendung: Matrixfreie Praseodym- und Erbium-haltige II-VI-Halbleitercluster-Schichten für planare 1,3 µm und 1,5 µm Laserkomponenten.



DE 197 38 544 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft fluoreszierendes Material und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Aus der EP-A-0 721 976 ist fluoreszierendes Material bekannt, bei dem an nanoskalige Teilchen fixierte Er^{3+} -Ionen und aus der EP-A-0 739 967 fluoreszierendes Material, bei dem an nanoskaligen Teilchen fixierte Pr^{3+} -Ionen jeweils in einer Matrix auf der Basis von Kieselsäure(hetro)polykondensaten und/oder organischen Polymeren enthalten sind. Der Durchmesser der nanoskaligen Teilchen beträgt bis zu 20 nm.

Aus einer Matrix mit mit darin enthaltenen Erbium- oder Praseodym-haltigen Ionen bestehende fluoreszierende Materialien finden z. B. Anwendung in optischen Verstärkern.

Aus der DE-A-41 33 621 sind nanoskalige Teilchen aus II-VI-Halbleitermaterial in Kompositmaterialien wie beispielsweise Organosilikaten bekannt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein mit Ionen aus der Gruppe der Lanthaniden dotiertes, matrixfreies fluoreszierendes Material bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmale gelöst, wonach das erfindungsgemäße Material durch eine ausschließlich aus nanoskaligen Kristalliten aus Halbleitermaterial bestehenden Ansammlung, die Ionen aus der Gruppe der Lanthaniden enthält, gebildet ist.

Nanoskalig bedeutet, daß die Teilchen einen Durchmesser von mindesten 1 nm und höchsten 30 nm aufweisen.

Das erfindungsgemäße Material weist nur die nanoskaligen Teilchen und Ionen aus der Gruppe der Lanthanide auf, und es sind keine in eine Matrix eingebettete nanoskaligen Teilchen vorhanden.

Unter nanoskaligen Teilchen sind bei der Erfindung Cluster oder insbesondere Kristallite bildende Clusteraggregate zu verstehen.

Die nanoskaligen Teilchen grenzen aneinander, wobei die Ansammlung die Teilchen in dichtester Packung oder weniger dicht gepackt und mit Hohlräumen zwischen den Teilchen enthalten kann. Die Ansammlung sollte aber mindestens 5 Vol.-% Teilchen enthalten (Anspruch 2).

Die Ansammlung bildet vorzugsweise eine Schicht (Anspruch 3), insbesondere eine auf der Oberfläche eines Trägerkörpers ausgebildete Schicht.

Das Halbleitermaterial ist vorzugsweise aus den Hauptgruppen II und VI ausgewählt (Anspruch 4).

Bei einer bevorzugten Ausführungsform bestehen die Teilchen aus zumindest einem aus der aus ZnO , ZnS , CdS , CdSe und CdTe bestehenden Stoffgruppe ausgewählten Stoff (Anspruch 5).

Die Ionen bestehen vorzugsweise aus aus Erbium und/oder Praseodym und/oder Ytterbium (Anspruch 6).

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform einer derartigen Ansammlung bestehen die Teilchen aus ZnO und die Ionen aus Erbium und/oder Praseodym (Anspruch 7), wobei es zweckmäßig ist, wenn die Teilchen neben Erbium und/oder Praseodym auch Ytterbium enthalten (Anspruch 8).

Eine ausschließlich aus nanoskaligen Teilchen aus Halbleitermaterial bestehende Ansammlung, bei der die Teilchen weniger dicht gepackt und zwischen den Teilchen Hohlräume enthalten sind, weist vorzugsweise eine zumindest zweidimensionale fraktale Struktur mit zumindest einer einen Hohlraum der Ansammlung einschließenden käfigförmigen Substruktur aus nanoskaligen Teilchen auf, in welchem zumindest ein Ion aus der Gruppe der Lanthaniden angeordnet und über einen Liganden an die Substruktur gebunden ist.

Die fraktale Struktur ist nicht auf eine bisher beschriebene Ansammlung beschränkt, sondern kann generell bei aus nanoskaligen Teilchen bestehenden Ansammlungen von Vorteil sein.

Demgemäß ist durch die Erfindung ein neuartiges, das erfindungsgemäße Material einschließendes Material aus einer aus nanoskaligen Teilchen bestehenden Ansammlung bereitgestellt, die eine zumindest zweidimensionale fraktale Struktur mit zumindest einer einen Hohlraum der Ansammlung einschließenden käfigförmigen Substruktur aus nanoskaligen Teilchen aufweist (Anspruch 9), wobei vorzugs- und vorteilhafterweise in einem Hohlraum zumindest ein Dotierstoff angeordnet und über einen Liganden an die Substruktur gebunden ist (Anspruch 10).

Der Dotierstoff ist vorzugsweise aus der Gruppe der Lanthaniden ausgewählt (Anspruch 11) und besteht vorzugsweise aus Erbium und/oder Praseodym und/oder Ytterbium (Anspruch 12), wobei es zweckmäßig ist, wenn die Teilchen Ytterbium enthalten (Anspruch 13).

Ein Ligand ist vorzugsweise aus der aus Sauerstoff, den Rhodaniden, den Cyaniden und den Selenocyaniden bestehenden Gruppe ausgewählt (Anspruch 14).

Die Teilchen bestehen vorzugsweise aus einem Sulfid eines aus der Gruppe der Übergangsmetalle und der Hauptgruppe II des Periodensystems ausgewählten Elements (Anspruch 15) und/oder aus einem Selenid eines aus der Gruppe der Übergangsmetalle und der Hauptgruppe II des Periodensystems ausgewählten Elements (Anspruch 16) und/oder aus einem Tellurid eines aus der Gruppe der Übergangsmetalle und der Hauptgruppe II des Periodensystems ausgewählten Elements (Anspruch 17) und/oder aus einem Halbleitermaterial mit einer der Zinkblende vergleichbaren Kristallgitterstruktur (Anspruch 18) und/oder aus einem Halbleitermaterial mit einer dem Wurtzit vergleichbaren Kristallgitterstruktur (Anspruch 19). Daß das Halbleitermaterial eine der Zinkblende oder dem Wurtzit vergleichbare Kristallgitterstruktur aufweist bedeutet, daß die aus diesem Halbleitermaterial gebildete Ansammlung aus nanoskaligen Teilchen eine fraktale Struktur wie nanoskalige Teilchen aus Zinkblende oder Wurtzit bilden kann.

Bei der erfindungsgemäßen Ansammlung kann sich ein Dotierstoff im Innern eines nanoskaligen Teilchens befinden oder durch einen Liganden von außen an ein Teilchen gebunden sein.

Die erfindungsgemäßen Ansammlungen oder Schichten sind vorteilhafterweise sehr gut für die Realisierung optischer Verstärker, insbesondere planarer Laserkomponenten, vorzugsweise Komponenten, die bei 1,3 μm und 1,5 μm Wellenlänge strahlen, geeignet.

Ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Materials wird so durchgeführt, daß ein nanoskalige Teilchen aus Halbleitermaterial enthaltendes Sol hergestellt wird, dem Sol Ionen zumindest eines Dotierstoffs zugesetzt werden, den die zu erzeugende Ansammlung aufweisen sollen, und das Sol auf einen Trägerkörper aufgebracht und zur Trocknung gebracht wird (Anspruch 20).

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es vorteilhafterweise gelungen, vorzugsweise schichtförmige erfindungsgemäße fluoreszierende Materialien herzustellen, die durch eine aus nanoskaligen Teilchen aus Halbleitermaterial der Hauptgruppe II und VI bestehenden Ansammlung gebildet ist, die Erbium- und/oder Praseodym enthält, wobei die Erbium- und/oder Praseodymkonzentration bis zu 20 mol.-% beträgt.

Dabei können insbesondere im Fall eines der Ansprüche 5 bis 8 oder nanoskalige Teilchen enthaltende Sole synthetisiert werden, mit denen durch Spin-On- oder Tauchbeschichtung und in einem nachfolgenden Tempern auf einem

Trägerkörper erfindungsgemäße Ansammlungen aus nanoskaligen Teilchen in Form von Schichten mit einer Schichtdicke von bis zu 10 µm erhalten werden können.

Diese Ansammlungen oder Schichten sind vorteilhafterweise optisch transparent. Im Fall der Ansprüche 5 und 6 weisen die Ansammlungen oder Schichten Fluoreszenzbanden im nahen Infrarotbereich bei 1540 nm bei Dotierung mit Erbium und bei 1300 nm bei Dotierung mit Praseodym auf. Die Fluoreszenzlebensdauern betragen vorteilhafterweise bei den mit Erbium dotierten Schichten etwa 10 ms.

Besonders vorteilhaft im Hinblick auf eine Verbesserung der optischen Qualität der erzeugten, insbesondere schichtförmigen erfindungsgemäßen Ansammlungen aus nanoskaligen Teilchen ist es, wenn dem Sol neben den Ionen des Dotierstoffs ein aus der Gruppe der Metallalkoxide ausgewählter Stoff zugesetzt wird (Anspruch 21), beispielsweise Metallalkoxide auf der Basis von Ge, Sn, Ti usw. Vorzugsweise wird Tetraethoxysilan zugesetzt (Anspruch 22). Durch Anwendung dieser Maßnahme wird die optische Qualität der erfindungsgemäßen Ansammlungen, insbesondere deren optische Transparenz, dramatisch verbessert. Außerdem ist eine Kontrolle der Brechzahl möglich.

Es ist darauf hinzuweisen, daß zugesetzte Metallalkoxide und/oder zugesetztes Tetraethoxysilan (TEOS) keine Matrix im vorstehenden Sinne darstellen.

Die erfindungsgemäßen Materialien können insbesondere mit einem erfindungsgemäßen Verfahren billig hergestellt werden und weisen insbesondere in bezug auf die Fluoreszenzeigenschaften im nahen Infrarotbereich die Eigenschaft einer hohen optischen Transparenz eines Lasers im oxidischen Medium sowohl bei Praseodym als auch bei Erbium auf. Lasern im mit Praseodym dotierten oxidischen Medium ist bislang nicht beobachtet worden. Überdies sind bei einem erfindungsgemäßen Material verwendbare nanoskalige Teilchen aus ZnO und ZnS sehr preiswert und ökologisch gesehen hoch geeignet.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sollte das Sol mindestens 0,01 mol/l des die nanoskaligen Teilchen bildenden chemischen Stoffes enthalten und kann beispielsweise bis zu wenigstens 3 mol/l dieses Stoffes enthalten.

Ein besonderer Vorteil ist darin zu sehen, daß das erfindungsgemäße Verfahren ein Einschrittverfahren ist.

Die Erfindung wird in der nachfolgenden Beschreibung an Hand der Figuren beispielhaft näher erläutert. Es zeigen in stark vereinfachter schematischer und nichtmaßstäblicher Darstellung:

Fig. 1 einen Schnitt durch eine beispielhafte erfindungsgemäße Ansammlung aus nanoskaligen Teilchen in Form einer Schicht auf einem Trägerkörper,

Fig. 2 in einem Gefäß enthaltenes Sol zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Ansammlung,

Fig. 3 in nochmals vergrößerter Darstellung einen von den Teilchen käfigförmig umschlossenen kleinsten Hohlraum einer fraktalen Struktur, in welchem sich ein Dotierstoff befindet, der durch einen Liganden chemisch an ein Teilchen gebunden ist,

Fig. 4 einen stark vergrößerten Ausschnitt aus einer erfindungsgemäßen Ansammlung, der eine fraktale Struktur dieser Ansammlung andeutet,

Fig. 5 in einem Diagramm ein charakteristisches Transientenspektrum eines mit Er^{3+} -Ionen dotierten erfindungsgemäßen fluoreszierenden Materials aus ZnO-Teilchen, wobei dieses Diagramm ein weiteres Diagramm aufweist, das eine zeitliche Abklingkurve einer Fluoreszenz zeigt,

Fig. 6 ein charakteristisches Transientenspektrum eines mit Er^{3+} -Ionen und zusätzlich mit Yb^{3+} -Ionen dotierten erfindungsgemäßen fluoreszierenden Materials aus ZnO-Teilchen, wobei dieses Diagramm ein weiteres Diagramm auf-

weist, das eine zeitliche Abklingkurve einer Fluoreszenz zeigt, und

Fig. 7a und 7b ein charakteristisches Transientenspektrum eines mit Pr^{3+} -Ionen dotierten und ZnO enthaltenden Sols und eines aus diesem Sol erzeugten erfindungsgemäßen fluoreszierenden Materials aus ZnO-Teilchen, wobei das Diagramm nach Fig. 7b zusätzlich ein Diagramm aufweist, das eine zeitliche Abklingkurve einer Fluoreszenz zeigt.

Bei dem erfindungsgemäßen Material bildet die ausschließlich aus nanoskaligen Teilchen aus Halbleitermaterial bestehende Ansammlung, die Ionen aus der Gruppe der Lanthaniden enthält, nicht zuletzt herstellungsbedingt vorzugsweise eine Schicht, die auf der Oberfläche eines Trägerkörpers angeordnet ist.

Die Fig. 1 zeigt schematisch ein Beispiel eines derartigen erfindungsgemäßen Materials. In dieser Figur sind die Ansammlung mit 1 und die nanoskaligen Teilchen, aus der diese Ansammlung 1 ausschließlich besteht und die groß durch nur einige Punkte angedeutet sind, mit 10 bezeichnet.

Die Ansammlung 1 bildet eine Schicht 2, die auf der Oberfläche 70 eines Trägerkörpers 7 angeordnet ist.

Als ein Beispiel sei die Herstellung einer ausschließlich aus nanoskaligen Teilchen aus ZnO bestehenden Ansammlung 1, die Erbiumionen enthält, beschrieben.

In beiden Fällen wird ein die nanoskalige Teilchen aus ZnO enthaltendes Sol 6 (Fig. 2) hergestellt, dem Sol 6 die Erbium- oder Praseodymionen als Dotierstoff 4 zugesetzt und das Sol 6 auf dem Trägerkörper 7 aufgebracht und zur Trocknung gebracht.

Bei der Herstellung der die Erbiumionen enthaltenden Ansammlung 1 wird das Sol 6 beispielsweise aus $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt.

Zum Beispiel werden 4,39 g $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ in 1-Propanol 20 min lang bei einer Temperatur zwischen 130°C und 140°C refluxiert. Danach werden etwa 5 ml Lösungsmittel abdesilliert. Die verbleibende heiße Zn-precursor-Suspension wird durch schnelle Zugabe von 9 ml einer Lösung von etwa 25% Tetramethylammoniumhydroxid in Methanol hydrolysiert. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich nach wenigen Minuten vollständig wieder auflöst. Die danach entstehende klare Flüssigkeit bildet das die nanoskaligen Teilchen 10 aus ZnO enthaltende Sol 6, das auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Vakuumverdampfung auf etwa 10 ml eingeeengt wird. Es entsteht ein 2 mol ZnO enthaltendes Sol 6.

Diesem Sol 6 werden die Erbiumionen als Dotierstoff 4 zugesetzt. Dazu werden beispielsweise und vorzugsweise nach einem Alternlassen des Sols 6 um einem Tag bei Raumtemperatur etwa 0,069 g dehydratisiertes $\text{Er}(\text{OAc})_3$, entsprechend etwa 2 mol% bezogen auf ZnO, unter Rühren im Sol 6 gelöst.

Nach der vollständigen Lösung des $\text{Er}(\text{OAc})_3$ liegt ein Sol 6 vor das nanoskalige Teilchen aus ZnO und Er^{3+} -Ionen als Dotierstoff 4 enthält. Mit diesem Sol 6 wird die Oberfläche 70 des beispielsweise aus Glas oder Silizium bestehenden Trägerkörpers 7 beschichtet. Die Schicht aus dem Sol 6 wird auf der Oberfläche 70 des Trägerkörpers 7 zur Trocknung gebracht, wonach die trockene Schicht 2 vorliegt, welche die aus den nanoskaligen Teilchen 10 bestehende Ansammlung 1 bildet.

Die Beschichtung des Trägerkörpers 7 kann beispielsweise mittels Spin-On-Technik oder Tauchbeschichtung erfolgen. Bei der Spin-On-Technik wird beispielsweise eine kleine Menge des Sols 6 auf die Oberfläche 70 des Trägerkörpers 7 aufgebracht, die um eine zur Oberfläche 70 senkrechte Achse gedreht wird, beispielsweise mit 400 bis 600 Umdrehungen pro Minute und beispielsweise 40 s lang. Bei der Tauchbeschichtung wird der Trägerkörper 7 so in das

Sol 6 getaucht, daß seine zu beschichtende Oberfläche 7 senkrecht zur Oberfläche des flüssigen Sols 6 steht, und danach der Körper 7 langsam, beispielsweise mit einer Geschwindigkeit von 3 cm/min in Richtung senkrecht zur Oberfläche des Sols 6 aus dem Sol 6 herausgezogen.

Die Trocknung der nassen Schicht auf der Oberfläche 70 des Trägerkörpers 7 kann beispielsweise so vorgenommen werden, daß die nasse Schicht zunächst beispielsweise etwa eine Stunde lang bei etwa 400°C und danach etwa eine Stunde lang bei 800°C an der Luft getempert wird.

Nach dieser Trocknung liegt eine etwa 1 bis 2 µm dicke Schicht 2 vor, die ausschließlich aus nanoskaligen Teilchen 10 aus ZnO besteht und mit Erbium als Dotierstoff 4 dotiert ist und die optisch transparent und vorteilhafterweise in einem Einschnittverfahren hergestellt ist.

Dickere Schichten 2 können durch Einstellung der Viskosität des Sols 6 in Richtung größerer Dickflüssigkeit erhalten werden.

Zur Verbesserung der optischen Qualität der Schicht 2 wurden bei dem beschriebenen Herstellungsbeispiel nach der vollständigen Anflösung des $\text{Er}(\text{OAc})_3$ im Sol 6 beispielsweise 892 µl Tetraethoxysilan unter etwa einstündigem Rühren dem Sol 6 hinzugefügt und erst danach der Trägerkörper 7 mit dem Sol 6 beschichtet. Das zugegebene Tetraethoxysilan bildet keine Matrix.

Bei dem beschriebenen Herstellungsbeispiel kann anstelle von Erbium oder zusätzlich zu Erbium auch mit anderen Lanthaniden, beispielsweise mit Praseodym und/oder Ytterbium dotiert werden. In diesem Fall wird beispielsweise anstelle von $\text{Er}(\text{OAc})_3$ oder zusätzlich zu diesem Stoff $\text{Pr}(\text{OAc})_3$ und/oder $\text{Yb}(\text{OAc})_3$ im Sol 6 gelöst.

Eine mit diesem Verfahren hergestellte Ansammlung 1 ist sehr gut für die Realisierung optischer Verstärker, insbesondere planarer Laserkomponenten, die bei 1,3 µm und 1,5 µm Wellenlänge strahlen, geeignet.

Als anderes Beispiel sei die Herstellung einer ausschließlich aus nanoskaligen Teilchen aus CdSe bestehenden Ansammlung 1, die Praseodymionen enthält, beschrieben.

Bei diesem Beispiel werden beispielsweise 2,30 g wasserfreies $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ und 0.106 g dehydratisiertes $\text{Pr}(\text{OAc})_3$ in 100 ml spektroskopisch hochreinem Ethanol vorgelegt und etwa 3 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 80°C und 90°C refluxiert. Danach werden etwa 50 ml Lösungsmittel abdestilliert. Nach Verdünnen der schwach grünlichen Lösung mit 50 ml spektroskopisch hochreinem Ethanol resultiert eine ethanolsche Lösung, in der 0.1 mol Cd^{2+} -Ionen und bezogen auf die Cd^{2+} -Ionen 3 mol-% Pr^{3+} -Ionen gelöst sind.

Von der so erhaltenen Cd-Precursor-Lösung werden beispielsweise 20 ml im Vakuum eingengt, wonach ein weißlicher Rückstand verbleibt, der vakuumgetrocknet wird.

Der Rückstand wird unter Inertgasatmosphäre, beispielsweise aus Argon, in beispielsweise 1,25 ml oder 4 mol n-Butylphosphan und beispielsweise 1,027 ml spektroskopisch hochreinem Ethanol 1 aufgenommen und durch Rühren bei Raumtemperatur gelöst, so daß eine Lösung resultiert, in der 0,8 mol Cd^{2+} -Ionen gelöst sind.

Danach werden zu dieser Lösung unter Inertgasatmosphäre und unter starkem Rühren 222 µl oder 4,5 mol Bis-(Trimethylsilyl)selenid getropft, wonach ein gelbes Sol 6 entsteht, das 0,4 mol CdSe in Form nanoskaliger Teilchen 10 und überdies Pr^{3+} -Ionen als Dotierstoff 4 enthält.

Zur Verbesserung der optischen Qualität der mit diesem Sol 6 zu erzeugenden Ansammlung 1 oder Schicht 2 werden diesem Sol 6 beispielsweise unter einstündigem Rühren 90 µl oder 4,48 Mol Tetraethoxysilan beispielsweise unter einstündigem Rühren zugegeben.

Danach wird der Trägerkörpers 7 mit dem Sol 6 beschich-

tet, vorzugsweise mittels der oben beschriebenen Spin-On-Technik oder der oben beschriebenen Tauchbeschichtung.

Die Trocknung der nassen Schicht auf der Oberfläche 70 des Trägerkörpers 7 wird beispielsweise so vorgenommen, daß die nasse Schicht zunächst im Vakuumofen bei etwa 1 mbar innerhalb von 30 min auf 200°C erhitzt und danach etwa zwei Stunden lang getempert wird.

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Vakuum liegt eine bis zu 5 µm dicke Schicht 2 vor, die ausschließlich aus nanoskaligen Teilchen 10 aus CdSe besteht und mit Praseodym als Dotierstoff 4 dotiert ist und die optisch transparent und vorteilhafterweise in einem Einschnittverfahren hergestellt ist. Das dem Sol 6 zugegebene Tetraethoxysilan bildet auch bei dieser Schicht 2 keine Matrix.

Dickere Schichten 2 können auch hier durch Einstellung der Viskosität des Sols 6 in Richtung größerer Dickflüssigkeit erhalten werden.

Auch bei diesem anderen Herstellungsbeispiel kann anstelle von Praseodym oder zusätzlich zu Praseodym auch mit anderen Lanthaniden, beispielsweise mit Erbium und/oder Ytterbium dotiert werden. In diesem Fall wird beispielsweise anstelle von $\text{Pr}(\text{OAc})_3$ oder zusätzlich zu diesem Stoff $\text{Er}(\text{OAc})_3$ und/oder $\text{Yb}(\text{OAc})_3$ im Sol 6 oder einer zur Herstellung des Sols 6 verwendeten Flüssigkeit gelöst.

Eine mit diesem anderen Verfahren hergestellte Ansammlung 1 ist ebenfalls sehr gut für die Realisierung optischer Verstärker, insbesondere planarer Laserkomponenten, die bei 1,3 µm und 1,5 µm Wellenlänge strahlen, geeignet.

Bei einem erfindungsgemäßen Material kann ein aus einem Lanthanidion bestehender Dotierstoff 4 ganz im Innern eines einzelnen nanoskaligen Teilchens 10 enthalten und/oder von außen über einen Liganden 5 an ein solches Teilchen 10 gebunden sein.

In der Fig. 3 sind beide möglichen Fälle angedeutet. In dieser Figur ist jedes nanoskalige Teilchen 10 durch einen größeren Kreis und der Dotierstoff 4 und Ligand 5 jeweils durch einen im Vergleich zum Kreis des Teilchens 10 deutlich kleineren Kreis grob vereinfacht dargestellt.

Einmal befindet sich der kleinere Kreis des Dotierstoffs 4 ganz im Inneren des größeren Kreises eines Teilchens 10, d. h. dieser Dotierstoff 4 befindet sich im Innern des Teilchens 10, und einmal außerhalb des größeren Kreises eines Teilchens 10, d. h. dieser Dotierstoff 4 befindet sich ganz außerhalb des Teilchens 10.

Der außerhalb des Teilchens 10 befindliche Dotierstoff 4 ist durch den Liganden 5 am Teilchen 10 fixiert. Dies ist in der Fig. 3 darin zu erkennen, daß zwischen dem außerhalb des größeren Kreises eines Teilchens 10 liegenden und in einem Abstand von diesem größeren Kreis angeordneten kleineren Kreis des Dotierstoffs 4 der kleinere Kreis des Liganden 5 angeordnet ist, der einerseits durch ein Strichpaar mit dem kleineren Kreis des Dotierstoffs und andererseits durch ein Strichpaar mit dem größeren Kreis des Teilchens 10 verbunden ist. Ein Strichpaar deutet eine chemische Bindung an.

Eine erfindungsgemäße Ansammlung 1 kann eine fraktale Struktur mit zumindest einer einen Hohlraum der Ansammlung einschließenden käfigförmigen Substruktur aus nanoskaligen Teilchen aufweisen, in welchem zumindest ein Ion aus der Gruppe der Lanthaniden angeordnet und über einen Liganden an die Substruktur gebunden ist.

Eine derartige fraktale Struktur ist in der Regel dreidimensional, kann aber auch zweidimensional sein.

Die Fig. 3 stellt zugleich grob vereinfacht eine kleinste Substruktur eines besonders einfach gewählten und in Fig. 4 dargestellten Beispiels einer der Einfachheit halber zweidimensionalen fraktalen Struktur dar, die eine erfindungsgemäße Ansammlung 1 aufweisen kann.

Die Substruktur ist in den Fig. 3 und 4 mit 30 bezeichnet und besteht aus sechs nanoskaligen Teilchen 10, die einen Hohlraum 31 käfigförmig umschließen, in welchem wie in der Fig. 3 zumindest ein Dotierstoff 4 angeordnet sein kann, der durch einen Liganden 5 an ein Teilchen 10 gebunden sein kann.

In der fraktalen Struktur nach Fig. 4 sind jeweils sechs Substrukturen 30 ähnlich wie die Teilchen 10 in Fig. 3 angeordnet und umschließen käfigförmig einen im Vergleich zum Hohlraum 31 nach Fig. 3 größeren Hohlraum 31. Jeweils sechs solche Anordnungen aus jeweils sechs Substrukturen 30, die einen größeren Hohlraum käfigförmig umschließen, können wiederum so angeordnet sein, daß sie selbst wieder einen noch größeren Hohlraum 31 käfigförmig umschließen. Dieses Schema läßt sich prinzipiell beliebig fortsetzen.

In allen im Vergleich zum Hohlraum 31 in Fig. 3 größeren Hohlräumen 31 können jeweils ein oder mehrere Dotierstoffe 4 über Liganden 5 an Teilchen 10 gebunden sein.

Die Erfindung ist nicht auf die beispielhafte fraktale Struktur beschränkt, sondern umfaßt alle fraktalen Strukturen, die in einer erfindungsgemäßen Ansammlung 1 aufgrund der verwendeten Stoffe, aus denen die nanoskaligen Teilchen bestehen, und der verwendeten Dotierstoffe erzeugt werden können.

In der Fig. 5 ist für den nahen Infrarotbereich das charakteristische Transientenspektrum, d. h. die Intensität des angeregten Fluoreszenzlichts in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ , einer Probe eines mit Er^{3+} -Ionen dotierten erfindungsgemäßen fluoreszierenden Materials aus nanoskaligen Teilchen 10 aus ZnO in Form einer Schicht 2 einer Schichtdicke von etwa 1 μm dargestellt, wobei die Fluoreszenz mit einem in die Schicht 2 eingestrahnten Laserimpuls einer nanoskaligen Impulsbreite und einer Leistung zwischen 1 und 30 mJ angeregt wurde. Das mit 8 bezeichnete Spektrum weist ein Intensitätsmaximum bei der Wellenlänge $\lambda = 1540 \text{ nm}$ auf. Angeregt wurde speziell mit Laserimpulsen bei der Wellenlänge 520 nm und einer Impulsbreite von 3,5 ns, die von einem NdYAG/OPO-Laser mit einer Repetitionsrate von 10 Hz erzeugt wurden.

In der Fig. 5 auch eine zeitliche Abklingkurve 9 enthalten die zeigt, wie die Intensität des angeregten Fluoreszenzlichts in Abhängigkeit von der Zeit t abnimmt. Danach beträgt die mittlere Lebensdauer der Er-Fluoreszenz dieser ZnO-Probe 4 bis 5 ms.

In der Fig. 6 ist für den nahen Infrarotbereich das charakteristische Transientenspektrum 8 einer etwa 1 μm dicken schichtförmigen Probe eines mit Er^{3+} -Ionen dotierten erfindungsgemäßen fluoreszierenden Materials aus nanoskaligen Teilchen 10 aus ZnO in Form einer Schicht 2 dargestellt, die zusätzlich Ytterbium enthält. Durch diese zusätzliche Dotierung ist es möglich, die Proben bei 970 nm Wellenlänge anzuregen. Auch dieses Spektrum 8 weist ein Intensitätsmaximum bei der Wellenlänge $\lambda = 1540 \text{ nm}$ auf. Die zur Messung verwendete Probe enthielt 0,4 mol-% Er^{3+} - und 20 mol-% Yb^{3+} -Ionen.

Nach der in der Fig. 6 enthaltene zeitlichen Abklingkurve 9, die zeigt, wie die Intensität des angeregten Fluoreszenzlichts in Abhängigkeit von der Zeit t abnimmt, beträgt die mittlere Lebensdauer der Er-Fluoreszenz dieser zusätzlich mit Ytterbium dotierten ZnO-Probe vorteilhafterweise nahezu 10 ms.

Die Fig. 7a ist für den nahen Infrarotbereich das charakteristische Transientenspektrum 8 eines nanoskaligen Teilchen 10 aus ZnO und Pr^{3+} -Ionen enthaltenden Sols 6, in welchem bei einer Wellenlänge von 595 nm die Pr-Fluoreszenz angeregt wurde. Das Spektrum 8 weist ein Intensitätsmaximum bei der Wellenlänge $\lambda = 1050 \text{ nm}$ auf. Das Sol 6 enthielt 2

mol/l ZnO und 0,2 mol/l Pr^{3+} -Ionen.

In der Fig. 7b ist für den nahen Infrarotbereich das charakteristische Transientenspektrum 8 einer aus dem Sol 6 nach Fig. 7a gewonnenen Ansammlung 1 in Form einer etwa 2 μm dicken Schicht 2 aus den mit Pr^{3+} -Ionen dotierten nanoskaligen Teilchen 10 aus ZnO, in welcher ebenfalls bei einer Wellenlänge von 595 nm die Pr-Fluoreszenz angeregt wurde. Auch hier zeigt das Spektrum 8 ein Intensitätsmaximum bei der Wellenlänge $\lambda = 1050 \text{ nm}$.

Nach der in der Fig. 7b zeitlichen Abklingkurve 9, die zeigt, wie die Intensität des angeregten Fluoreszenzlichts in Abhängigkeit von der Zeit t abnimmt, beträgt die mittlere Lebensdauer der Pr-Fluoreszenz dieser ZnO-Probe vorteilhafterweise nahezu 20 μs .

Bei Strichlängenexperimenten konnte an einer Probe, die aus einer aus nanoskaligen Teilchen 10 aus ZnO bestehenden und mit Erbium dotierten Ansammlung 1 bei einer Anregungswellenlänge von 520 nm ein Lasereffekt mit einem optischen Gewinn nachgewiesen werden, der 10 bis 40 cm^{-1} beträgt und vorteilhafterweise mit Werten vergleichbar ist, die an aus der MBE-Technologie stammenden planaren Halbleiterlasern gemessen werden.

Patentansprüche

1. Fluoreszierendes Material, gekennzeichnet durch eine ausschließlich aus nanoskaligen Teilchen (10) aus Halbleitermaterial bestehende Ansammlung (1), die Ionen aus der Gruppe der Lanthaniden enthält.
2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Ansammlung (1) mindestens Vol.-% Teilchen (10) enthält.
3. Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Ansammlung (1) eine Schicht (2) bildet.
4. Material nach einem der Ansprüche bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Halbleitermaterial aus den Hauptgruppen II und VI ausgewählt ist.
5. Material nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen (10) aus zumindest einem aus der aus ZnO, ZnS, CdS, CdSe und CdTe bestehenden Stoffgruppe ausgewählten Stoff bestehen.
6. Material nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionen aus Erbium und/oder Praseodym und/oder Ytterbium bestehen.
7. Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen (10) aus ZnO und die Ionen aus Erbium und/oder Praseodym bestehen.
8. Material nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen (10) Ytterbium enthalten.
9. Material, insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine aus nanoskaligen Teilchen (10) bestehende Ansammlung (1), die eine zumindest zweidimensionale fraktale Struktur (3) mit zumindest einer einen Hohlraum (31) der Ansammlung (1) einschließenden käfigförmigen Substruktur (30) aus nanoskaligen Teilchen (10) aufweist.
10. Material nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, in einem Hohlraum (31) zumindest ein Dotierstoff (4) angeordnet und über einen Liganden (5) an die Substruktur (30) gebunden ist.
11. Material nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Dotierstoff (4) aus der Gruppe der Lanthaniden ausgewählt ist.
12. Material nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Dotierstoff (4) aus Erbium und/oder Praseodym und/oder Ytterbium besteht.
13. Material nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,

net, daß die Teilchen (10) aus ZnO und die Ionen aus Erbium und/oder Praseodym bestehen.

14. Material nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen (10) Ytterbium enthalten.

15. Material nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ligand (5) aus der aus Sauerstoff, den Rhodaniden, den Cyaniden und den Selenocyaniden bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

16. Material nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen (1) aus einem Sulfid eines aus der Gruppe der Übergangsmetalle und der Hauptgruppe II des Periodensystems ausgewählten Elements bestehen.

17. Material nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen (1) aus einem Selenid eines aus der Gruppe der Übergangsmetalle und der Hauptgruppe II des Periodensystems ausgewählten Elements bestehen.

18. Material nach einem der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen (1) aus einem Tellurid eines aus der Gruppe der Übergangsmetalle und der Hauptgruppe II des Periodensystems ausgewählten Elements bestehen.

19. Material nach einem der Ansprüche 10 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen (1) aus einem Halbleitermaterial mit einer der Zinkblende vergleichbaren Kristallgitterstruktur bestehen.

20. Material nach einem der Ansprüche 9 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen (1) aus einem Halbleitermaterial mit einer dem Wurtzit vergleichbaren Kristallgitterstruktur bestehen.

21. Verfahren zur Herstellung eines Materials nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein nanoskalige Teilchen (1) aus Halbleitermaterial enthaltendes Sol (6) hergestellt wird, dem Sol (6) Ionen zumindest eines Dotierstoffs (4) zugesetzt werden, den die Teilchen (10) aufweisen sollen, und das Sol (6) auf einen Trägerkörper (7) aufgebracht und zur Trocknung gebracht wird.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß dem Sol (6) neben den Ionen des Dotierstoffs (4) ein aus der Gruppe der Metallalkoxide ausgewählter Stoff zugesetzt wird.

23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß dem Sol (6) Tetraethoxysilan zugesetzt wird.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

50

55

60

65

FIG 1

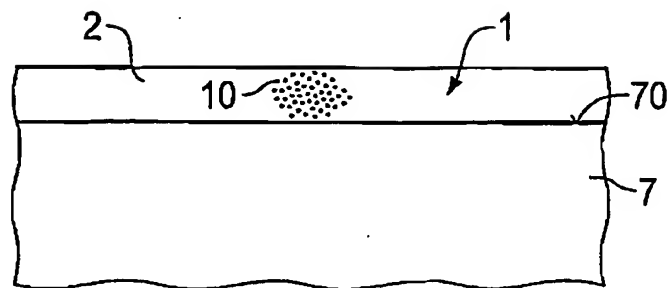


FIG 2

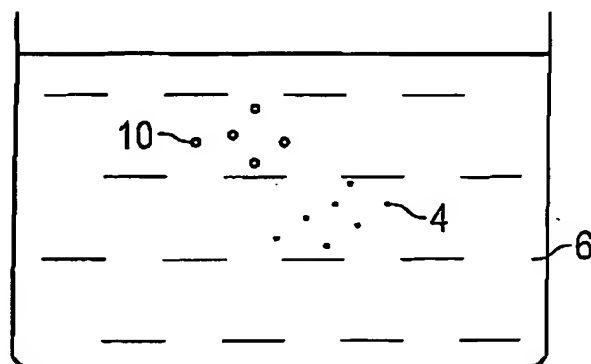


FIG 3

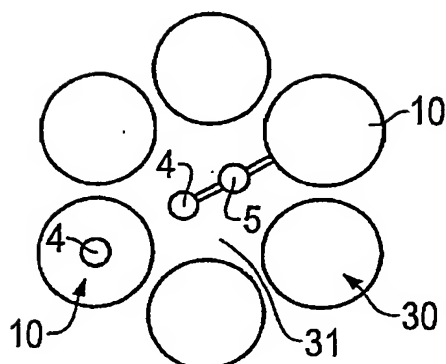


FIG 4

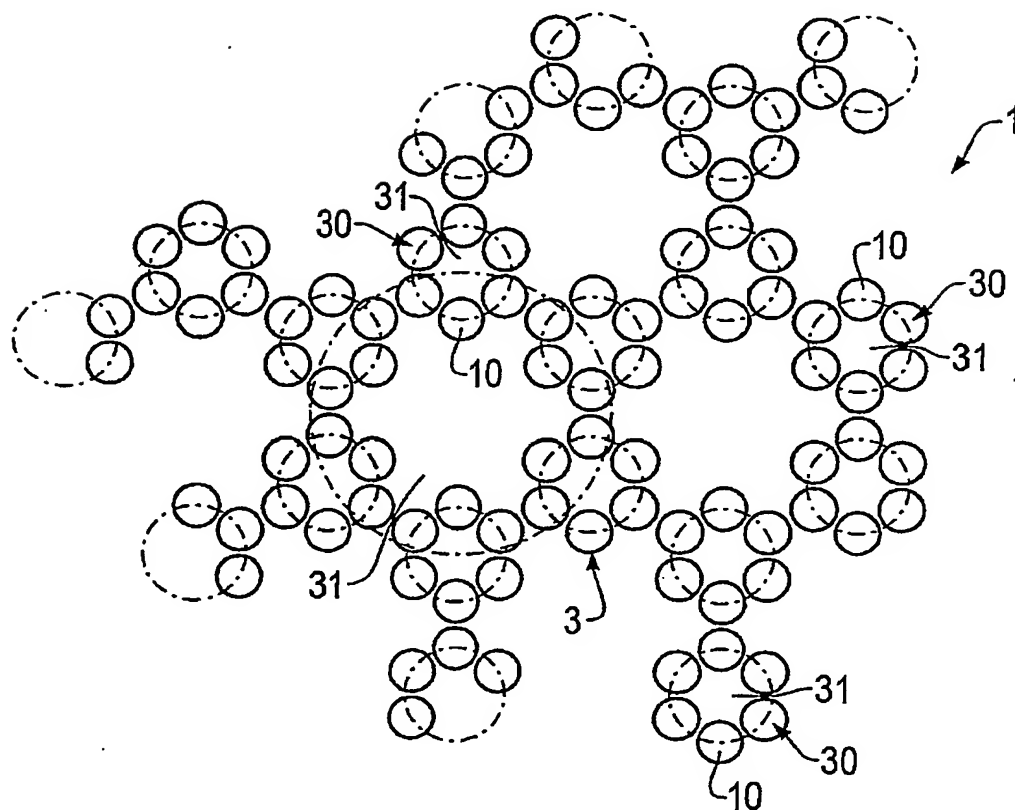


FIG 5

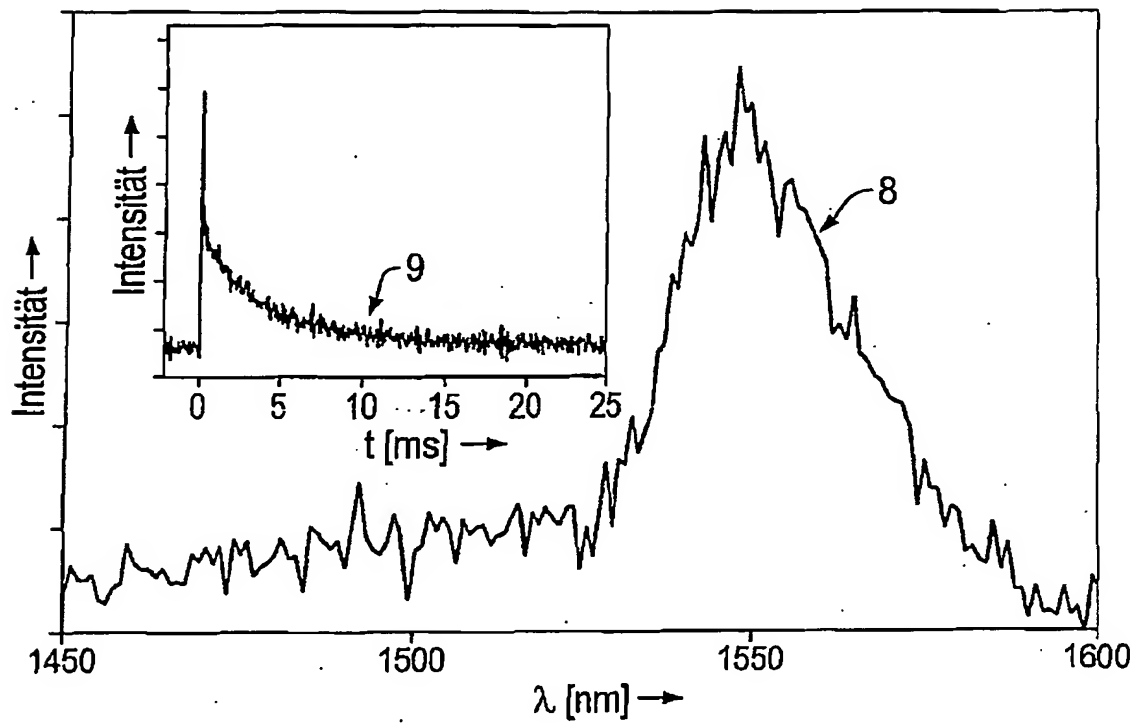


FIG 6

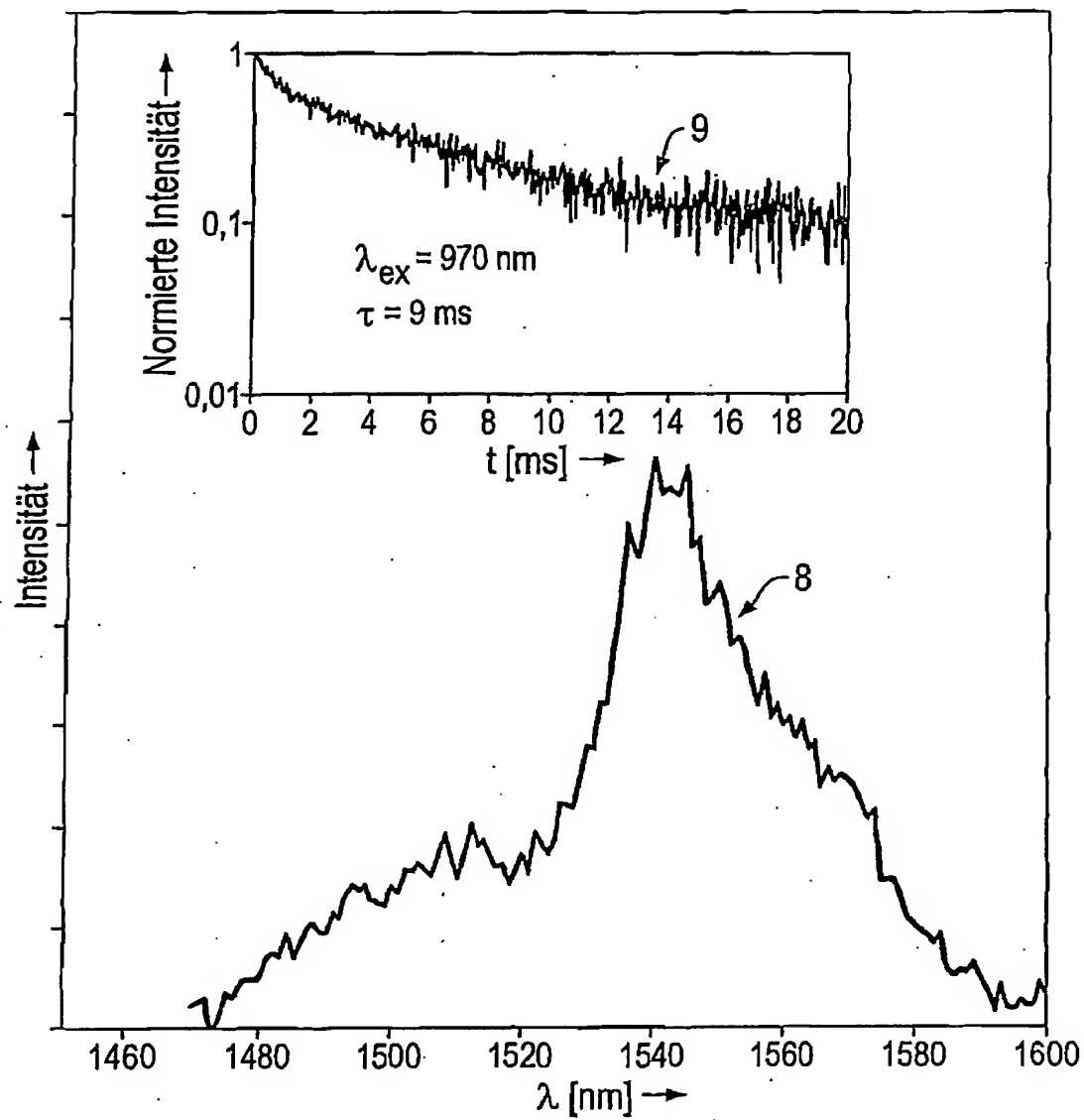


FIG 7A

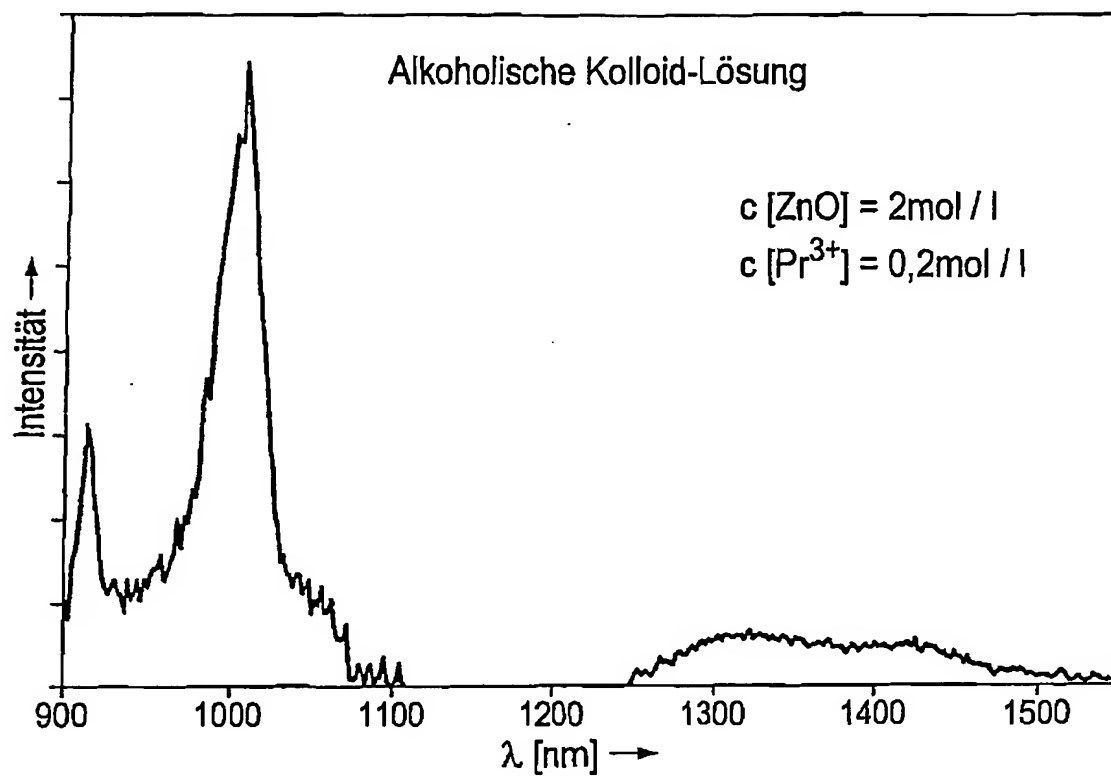
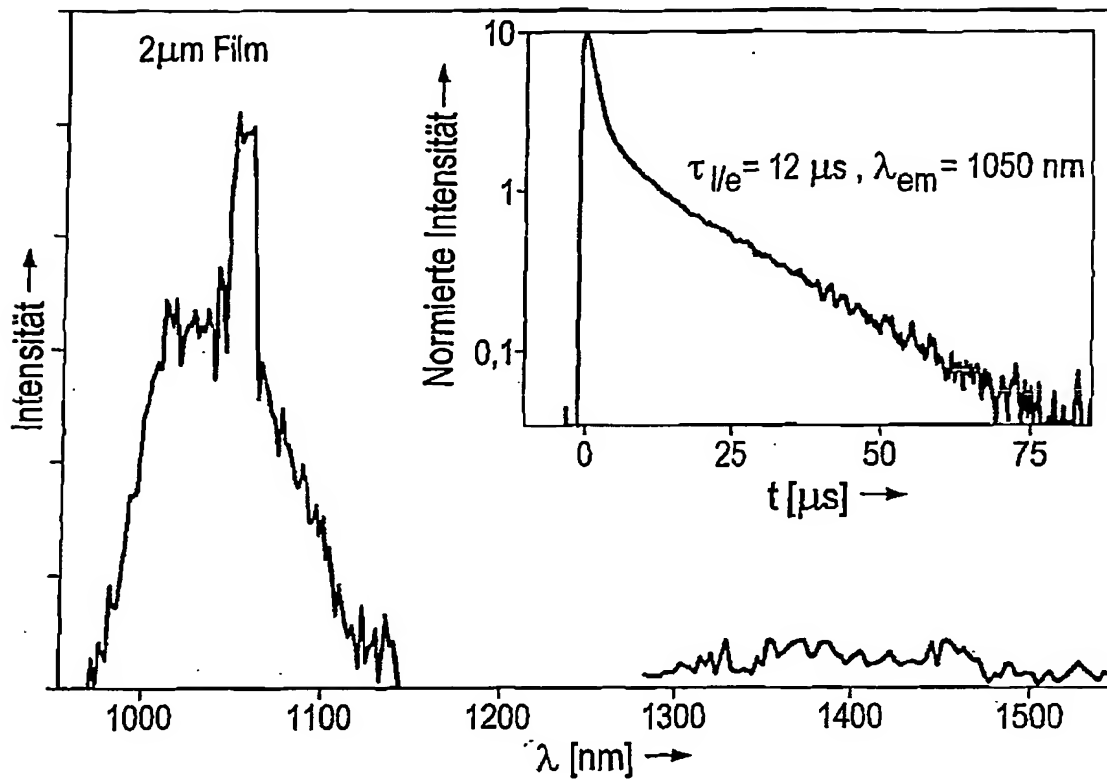


FIG 7B



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.